

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
B41J 2/16

(11) 공개번호 10-2004-0005699  
(43) 공개일자 2004년01월16일

(21) 출원번호 10-2003-0046777  
(22) 출원일자 2003년07월10일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00201894 2002년07월10일 일본(JP)  
JP-P-2003-00271624 2003년07월07일 일본(JP)

(71) 출원인 캐논 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3조메 30방 2고

(72) 발명자 구보따, 마사히코  
일본도쿄도오오따꾸시모마루쵸3-30-2캐논가부시끼가이샤내

다가와, 요시노리  
일본도쿄도오오따꾸시모마루쵸3-30-2캐논가부시끼가이샤내

히야마, 와타루  
일본도쿄도오오따꾸시모마루쵸3-30-2캐논가부시끼가이샤내

마스까와, 다즈야  
일본도쿄도오오따꾸시모마루쵸3-30-2캐논가부시끼가이샤내

시바, 쇼지  
일본도쿄도오오따꾸시모마루쵸3-30-2캐논가부시끼가이샤내

구리하라, 요시아끼  
일본도쿄도오오따꾸시모마루쵸3-30-2캐논가부시끼가이샤내

이시무라, 히로에  
일본도쿄도오오따꾸시모마루쵸3-30-2캐논가부시끼가이샤내

오까노, 아끼히코  
일본도쿄도오오따꾸시모마루쵸3-30-2캐논가부시끼가이샤내

(74) 대리인 장수길  
주성민  
구영창

참사본문 : 없음

(54) 미세 구조화된 부재의 제조 방법, 미세 중공 구조화된부재의 제조 방법 및 액체 토출 헤드의 제조 방법

요약

본 발명은 저비용이고 정밀하고 고도로 신뢰성인 액체 토출 헤드를 제조하는데 유용한, 미세 구조화된 부재 및 미세 중공 구조물의 제조 방법을 제공하고, 또한 그러한 미세 구조화된 부재 및 미세 중공 구조물의 제조 방법을 활용한 액체 토출 헤드의 제조 방법, 및 그러한 제조 방법에 의해 얻어진 액체 토출 헤드를 제공하는 것이다.

주성분으로서의 아크릴레이트 에스테르, 열 가교를 위한 아크릴산 및 감도 영역을 확장하기 위한 단량체 단위를 함유하는 삼원 공중합체를 포함하는 포지티브형 감광성 재료가 미세 구조화된 부재를 형성하기 위한 재료로서 사용된다.

대표도

도 1e

색인어

액체 토출 헤드, 미세 구조화된 부재, 미세 중공 구조물, 포지티브형 감광성 재료, 아크릴레이트 에스테르, 아크릴산

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a, 1b, 1c, 1d 및 1e는 본 발명의 액체 토출 헤드의 제조 단계를 나타내는, 토출구를 포함하는 액체 토출 헤드의 주요부의 개략적인 단면도.

도 2는 노출용 광학 시스템의 일례를 나타내는 도면.

도 3은 아크릴레이트 에스테르/아크릴산/메타크릴산 무수물 공중합체(P(MMA-MA-MAN))의 흡수 파장 범위를 나타내는 차트.

도 4는 다양한 흡수 파장 영역의 관계를 나타내는 차트.

도 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 및 13은 본 발명의 액체 토출 헤드의 제조 단계를 나타내는 도면.

도 14는 노출 기계의 파장과 조도 사이의 상관관계를 나타내는 차트.

도 15는 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산/글리시딜 메타크릴레이트 공중합체(P(MMA-MAA-GMA))의 흡수 파장 범위를 나타내는 차트.

도 16은 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산/메틸 3-옥시이미노-2-무탄은 메타크릴레이트 공중합체(P(MMA-MAA-OM))의 흡수 파장 범위를 나타내는 차트.

도 17은 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산/메타크릴로니트릴 공중합체(P(MMA-MAA-메타크릴로니트릴))의 흡수 파장 범위를 나타내는 차트.

도 18은 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산/푸마르산 무수물 공중합체(P(MMA-MAA-푸마르산 무수물))의 흡수 파장 범위를 나타내는 차트.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

2: 열 발생 소자 3: 금형 패턴

4: 네가티브형 감광성 재료층 5: 발수성 층

6: 토출구 7: 피복 수지

9: 잉크 공급 개구 10: 액체 유로

201: 기관 202: 액체 토출 에너지 발생 소자

203: 포지티브형 레지스트 층 207: 액체 유로 구조물 재료

209: 잉크 토출구 210: 잉크 공급 구멍

211: 액체 유로 212: 잉크 토출 엘리먼트

213: 잉크 탱크 214: TAB 필름

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 잉크젯 기록 방법에 사용하려는 기록 액체의 액적을 발생시키기 위한 액체 토출 기록 헤드(또한, 액체 토출 헤드라 불림)를 제조하기 위해 개조된, 미세 구조화된 부재 및 미세 중공 구조물의 제조 방법, 이 방법을 활용하여 액체 토출 기록 헤드를 제조하는 방법, 및 상기 방법에 의해 얻어지는 액체 토출 기록 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 고압실을 실행하는 소액적을 안정하게 토출할 수 있고 또한 고속 기록을 실현할 수 있는 액체 유로 형상, 및 또한 그러한 헤드를 제조하는 방법에 유용한 기술에 관한 것이다.

잉크와 같은 기록 액체를 토출함으로써 기록을 수행하기 위한 잉크젯 기록 방법(액체 토출 기록 방법)에 사용되는 액체 토출 헤드는 일반적으로 액체 유로, 이 액체 유로의 일부에 제공된 액체 토출 발생 유닛, 및 액체 유로에서 액체를 액체 토출 에너지 발생 유닛의 열 에너지에 의해 토출하기 위한 미세 기록 액체 토출구(또한 '오리피스'라 불림)가 제공되어 있다. 그러한 액체 토출 기록 헤드의 제조를 위해, 예를 들어

(1) 액체 토출을 위한 열 에너지를 발생시키기 위한 가열기 및 그러한 가열기를 구동하기 위한 드라이버 회로가 형성되어 있는 소자 기판에 잉크 공급용 관통 홀을 형성한 후, 액체 유로의 벽을 구성하기 위한 패턴 형성을 감광성 네가티브형 레지스트로 수행하고, 여기에 잉크 토출구가 전기형성 방법 또는 액시머 레이저에 의해 형성된 플레이트를 결합시키는 방법, 또는

(2) 상기 방법과 유사하게 제조된 소자 기판을 제조한 후, 액체 유로 및 잉크 토출구를 질착체 물질로 코팅된 수지상 필름(통상, 폴리이미드가 유리하게 사용됨) 상에 액시머 레이저에 의해 개별적으로 형성하고, 액체 유로 구조물을 갖는 그에 따라 작업된 플레이트 및 상기 소자 기판을 열 및 압력의 적용하에 결합시키는 방법을 통상적으로 사용한다.

상기 기재된 방법에 의해 제조된 잉크젯 헤드에서, 가열기와 토출구 사이에 토출량에 영향을 주는 거리는 고품질 기록을 달성하기 위해 매우 작은 액적의 토출을 가능하게 하기 위해 가능한 한 작게 되어야 한다. 이 목적을 위해, 액체 유로의 높이를 감소시키고, 액체 유로의 일부에 존재하며 액체 토출 에너지 발생 유닛과 접촉하는 버플 발생 챔버를 구성하는 토출 챔버의 크기 및 토출구의 크기를 감소시킬 필요가 있다. 따라서, 소액적을 상기 언급한 제조 방법의 헤드중으로 토출하는 것을 가능하게 하기 위해, 기판상에 적층하려는 액체 유로의 구조화된 부재를 박막으로 형성하는 것이 요구된다. 그러나, 고정밀도로 박막 형태의 액체 유로의 구조화된 부재를 형성하여 기판에 부착시키는 것이 매우 어렵다.

이들 제조 방법에서 문제들을 해결하기 위해, 일본 특허 공개 6-45242호는 액체 유로용 금형이 액체 토출 에너지 발생 소자를 갖는 기판상에 감광성 재료로 패턴닝된 후, 피복 수지 층이 금형 패턴을 피복하도록 기판상에 코팅된 후, 액체 유로의 금형과 연통하는 잉크 토출구가 피복 수지 층에 형성된 후, 금형에 사용된 감광성 재료가 제거되는 잉크젯 헤드의 제조 방법을 개시하고 있다(그러한 방법은 이하 '금형 주조 방법'이라 불림). 그러한 헤드 제조 방법에서, 포지티브형 레지스트가 감광성 재료로서 제거의 용이성을 위해 사용된다. 반도체용 포토리소그래피 기술을 사용하는 이 제조 방법은 액체 유로, 토출구 등을 형성함에 있어 매우 정밀하고 미세한 작업을 가능하게 한다. 그러나, 유로가 포지티브형 레지스트로 형성된 후, 그리고 포지티브형 레지스트가 네가티브형 필름 수지로 피복된 후, 네가티브형 필름 수지가 토출구를 형성하기 위해 그러한 네가티브형 필름 수지의 흡수 파장 영역에 상응하는 광으로 조사되는 경우, 그러한 파장 영역의 광은 또한 포지티브형 레지스트에 의해 형성된 패턴을 조사한다. 이러한 이유로, 포지티브형 레지스트로 형성된 패턴을 구성하는 재료의 분해 반응 등의 결과로 인한 단점을 초래할 수 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

#### <발명의 요약>

상기를 고려하여, 본 발명자들은 노즐을 구성하며 오리피스 플레이트 부재를 형성하는 네가티브형 필름 수지의 흡수 파장 영역, 및 그러한 수지가 코팅되어 경화된 후 토출구 등을 형성하기 위해 조사하려는 광의 파장 영역을 면밀히 검토한 결과, 유로 형성 부재로서 상기 파장 영역과 중첩되지 않는 파장 영역의 이온화 조사선에 반응성인 포지티브형 레지스트를 사용하고 그러한 포지티브형 레지스트중으로 감도 영역을 확장시키기 위한 인자를 도입함으로써 미세한 유로의 형성이 가능해지고, 그에 의해 제조시 고안정성 및 더욱 개선된 정밀도를 제공하는 액체 토출 헤드가 얻어질 수 있다는 것을 드디어 발견하였다.

상기 관점을 고려하여 이루어진 본 발명의 목적은 저비용이고 정밀하며 고도의 신뢰성인 액체 토출 헤드를 제조하는데 유용한 미세 구조화된 부재 및 미세 증공 구조물의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 그러한 미세 구조화된 부재 및 미세 증공 구조화된 부재의 제조 방법을 사용하여 액체 토출 헤드를 제조하는 방법 및 이 방법에 의해 얻어진 액체 토출 헤드를 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 액체 유로가 정밀하게, 정확하게 그리고 만족스러운 수율로 미세 형성된 구조를 갖는 액체 토출 헤드를 제조할 수 있는 액체 토출 헤드의 신규한 제조 방법을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 기공 액체에 거의 상호 영향을 주지 않고 기계적 강도 및 내약품성이 우수한 액체 토출 헤드를 제조할 수 있는 액체 토출 헤드의 신규한 제조 방법을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기 언급된 목적하에, 본 발명은 액체 유로(또한, 잉크를 사용하는 경우 잉크 유로라 불림)를 고정밀도로 제조하는 방법을 실현하고 이 방법에 의해 실현가능한 액체 유로의 만족스러운 형상을 발견하는 것을 특징으로 한다.

보다 구체적으로, 고정밀도의 액체 유로를 형성하는데 유용한 본 발명의 미세 구조화된 부재의 제조 방법은

포지티브형 감광성 재료를 기관상에 형성하는 단계,

포지티브형 감광성 재료층을 가열하여 가교된 포지티브형 감광성 재료층을 형성하는 단계,

가교된 포지티브형 감광성 재료층의 소정의 영역상에 가교된 포지티브형 감광성 재료층을 분해할 수 있는 파장 영역의 이온화 조사선으로 조사하는 단계, 및

가교된 포지티브형 감광성 재료층의 이온화 조사선에 의해 조사된 영역을 현상에 의해 기관으로부터 제거하여 기관상에 목적하는 패턴을 갖는 미세 구조화된 부재로서 가교된 포지티브형 감광성 재료층의 이온화 조사선에 의해 비조사된 영역을 얻는 단계

를 포함하며, 포지티브형 감광성 재료는 주성분으로서의 메틸 메타크릴레이트, 열 가교성 인자로서의 메타크릴산 및 이온화 조사선을 위한 감도 범위를 확장하기 위한 인자를 함유하는 삼원 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기관상에 미세 구조화된 부재를 제조하는 방법이다.

또한, 고정밀도의 액체 유로를 형성하는데 유용한 본 발명의 증공 구조화된 부재의 제조 방법은

포지티브형 감광성 재료를 기관상에 형성하는 단계,

포지티브형 감광성 재료층을 가열하여 가교된 포지티브형 감광성 재료층을 형성하는 단계,

가교된 포지티브형 감광성 재료층의 소정의 영역상에 가교된 포지티브형 감광성 재료층을 분해할 수 있는 제1 파장 영역의 이온화 조사선으로 조사하는 단계,

가교된 포지티브형 감광성 재료층의 이온화 조사선에 의해 조사된 영역을 현상에 의해 기관으로부터 제거하여, 가교된 포지티브형 감광성 재료층의 이온화 조사선에 의해 비조사된 영역에 의해 형성된 금형 패턴을 얻는 단계,

제2 파장 영역에 민감한 네가티브형 감광성 재료에 의해 형성되는 피복 수지 층을 기관상의 금형 패턴의 적어도 일부를 피복하는 위치에 형성하는 단계,

피복 수지 층을 제2 파장 영역의 이온화 조사선으로 조사하여 피복 수지 층을 경화시키는 단계, 및

경화된 피복 수지 층에 의해 피복된 금형 패턴을 용해에 의해 기관으로부터 제거하여 금형 패턴에 상응하는 중공 구조물을 얻는 단계

를 포함하며, 포지티브형 감광성 재료는 주성분으로서의 메틸 메타크릴레이트, 열 가교성 인자로서의 메타크릴산 및 이온화 조상신을 위한 감도 범위를 확장하기 위한 인자를 함유하는 삼원 공중합체를 포함하고,

제1 파장 영역 및 제2 파장 영역은 상호 중첩되지 않는 것을 특징으로 하는, 기관상에 미세 중공 구조화된 부재를 제조하는 방법이다.

본 발명에 따른 액체 토출 헤드를 제조하는 방법은 액체 토출 에너지 발생 소자가 형성된 기관상에 액체 유로를 형성하려는 부분에서 금형 패턴을 제거가능한 수지로 형성하고, 금형 패턴을 피복하도록 기관상에 피복 수지 층을 코팅하여 경화시키고, 금형 패턴을 용해로 제거하여 중공 구조물을 갖는 액체 유로를 형성하는 방법이며, 이 방법은 액체 유로가 상기 중공 구조물의 제조 방법에 의해 형성되는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명에 따른 액체 토출 헤드는 상기 기재된 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 미세 구조화된 부재의 제조 방법 및 미세 중공 구조물의 제조 방법에서, 미세 구조화된 부재 또는 중공 구조물에 대해 1 물은 구성하는 미세 패턴 형성을 삼원 공중합체가 가교에 요구되는 인자(단량체 단위) 및 감도 확장을 위한 인자(단량체 단위)를 포함하기 때문에, 그러한 소정의 형상을 효과적으로 보장할 수 있어서 그러한 구조물을 정밀하게 그리고 안정하게 형성할 수 있게 된다. 특히, 중공 구조화된 부재를 형성함에 있어, 네가티브형 감광성 재료로 이루어진 층의 가공에서 금형 패턴을 안정한 방식으로 보유하는 것이 가능하다. 또한, 상기 기재된 제조 방법을 사용하여 액체 토출 헤드에서 중공 구조화된 부재로서 액체 유로를 형성함으로써 액체 유로를 정밀하게 그리고 안정하게 형성하는 것이 가능하다.

본 발명에 따른 미세 구조화된 부재의 제조 방법 및 미세 중공 구조물의 제조 방법은 액체 토출 헤드 뿐만 아니라 유리하게는 다양한 미세 구조화된 부재 및 중공 구조화된 부재를 제조하는데 활용될 수 있다.

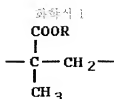
또한, 금형 패턴을 본 발명의 열 가교성 포지티브형 감광성 재료로 형성함으로써, 현상시 현상 용액에 의해 초려되는 패턴의 두께 손실을 감소시키거나 방지하고, 네가티브형 감광성 재료의 피복층의 코팅시 용매에 의한 계면에서의 상호 용해층의 형성을 방지하는 효과가 얻어질 수 있다.

<바람직한 실시 양태의 상세한 설명>

하기에서, 본 발명은 액체 토출 헤드의 제조의 일례로 상세히 설명될 것이다.

본 발명에 따른 액체 토출 헤드의 제조는 액체 토출 헤드의 특성을 포함하는 가장 중요한 인자중 하나인, 토출 에너지 발생 소자(예를 들어, 가열기)와 오리피스(토출구) 사이의 거리, 및 그러한 소자와 오리피스의 중심 사이의 위치 정렬도의 매우 용이한 설정의 이점을 갖는다. 특히, 본 발명에 따라, 토출 에너지 발생 소자와 오리피스 사이의 거리는 2개의 감광성 재료층의 코팅 두께를 조절함으로써 선택될 수 있고, 감광성 재료층의 코팅 두께는 이미 공지된 박막 코팅 기술에 의해 제한가능하게 그리고 정밀하게 조절될 수 있다. 또한, 토출 에너지 발생 소자와 오리피스의 정렬은 임의로는 포토리소그라피 기술에 의해 광학적으로 이루어질 수 있고, 정렬은 액체 토출 기록 헤드를 통상적으로 제조하는 데 사용되는, 액체 유로 구조물을 갖는 플레이트를 기관에 부착시키는 방법과 비교하여 매우 높은 정밀도로 달성될 수 있다.

본 발명에 유리하게 사용가능한 열 가교성 포지티브형 감광성 재료(레지스트)는 주로 메타크릴레이트 에스테르로 구성되어 가교성 기로서의 메타크릴산 및 감도 영역을 확장하기 위한 인자를 포함하는 삼원계로 공중합된 공중합체를 포함하는 물질일 수 있다. 메타크릴레이트 에스테르 단위로서, 하기 화학식 1로 나타내어지는 단량체 단위를 사용할 수 있다.

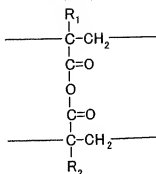


식중, R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다. 그러한 단량체 단위를 도입하기 위한 단량체로서, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 또는 페닐 메타크릴레이트를 사용할 수 있다.

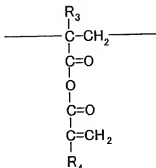
가교 성분의 공중합 비는 바람직하게는 포지티브형 레지스트의 필름 두께에 따라 최적화되나, 가교 인자를 구성하는 메타크릴산은 바람직하게는 전체 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 15 중량%의 공중합량을 갖는다. 가열하의 가교는 탈수 축합 반응에 의해 실현된다.

또한, 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 카르복실산 무수물 구조를 갖는 광분해성 포지티브형 레지스트가 특히 유리하게 열 가교성 레지스트로서 사용될 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명에 사용가능한 카르복실산 무수물 구조를 갖는 광분해성 포지티브형 레지스트는 예를 들어 메타크릴산 무수물의 라디칼 중합, 또는 메타크릴산과 메틸 메타크릴레이트와 같은 또다른 단량체와의 공중합에 의해 얻어질 수 있다. 특히, 카르복실산 무수물 구조를 갖고 단량체 성분으로서 메타크릴산 무수물을 사용하는 광분해성 포지티브형 레지스트는 광분해를 위한 감도에 영향을 주지 않으면서 가열에 의해 우수한 내용매성을 제공할 수 있다. 이러한 이유로, 나중에 설명하려는 유로 형성 물질의 코팅시 용해 또는 변형과 같은 문제를 나타내지 않고, 따라서 본 발명에 유리하게 사용될 수 있다. 특히, 열 가교성 레지스트는 하기 화학식 2 및 3로 나타내어지는 구조 단위를 갖는 것들일 수 있다.

화학식 2



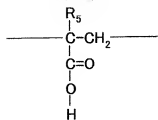
화학식 3



화학식 2 및 3에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 상호 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다.

또한, 열 가교성 레지스트는 하기 화학식 4로 나타내어지는 구조 단위를 포함할 수 있다.

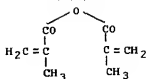
화학식 4



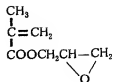
식중, R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다.

감도 영역을 확장하기 위한 인자로서, 광감성 파장 영역을 확장하는 기능을 갖는 구조를 선택적으로 사용할 수 있고, 하기 화학식 5 내지 9로 나타내어지는 바와 같이 긴 파장측으로 감도 영역을 확장할 수 있는 단량체를 공중합함으로써 얻어지는 단량체 단위를 유리하게 활용할 수 있다.

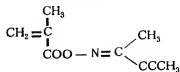
화학식 5



화학식 6



화학식 7



화학식 8





공중합체에서 감도 영역을 확장시키기 위한 인자로서 그러한 단량체 단위의 조성 비는 바람직하게는 전체 공중합체에 대해 5 내지 30 중량%이다.

감도 영역을 확장시키기 위한 인자가 메타크릴산 무수물인 경우, 삼원 공중합체는 메타크릴산을 그러한 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 양으로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 100 내지 120℃의 온도에서 고리화 중합형의 라디칼 중합에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

또한, 감도 영역을 확장시키기 위한 인자가 삼기 화학식 6으로 나타내어지는 글리시딜 메타크릴레이트인 경우, 삼원 공중합체는 메타크릴산을 그러한 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 양으로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

또한, 감도 영역을 확장시키기 위한 인자가 삼기 화학식 7로 나타내어지는 메틸 3-옥시이미노-2-부탄은 메타크릴레이트인 경우, 삼원 공중합체는 메타크릴산을 그러한 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 양으로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

또한, 감도 영역을 확장시키기 위한 인자가 삼기 화학식 8로 나타내어지는 메타크릴로니트릴인 경우, 삼원 공중합체는 메타크릴산을 그러한 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 양으로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

또한, 감도 영역을 확장시키기 위한 인자가 삼기 화학식 9로 나타내어지는 푸마르산 무수물(말레인 무수물)인 경우, 삼원 공중합체는 메타크릴산을 그러한 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 양으로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

본 발명의 포지티브형 광광성 재료에 포함되는 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 5,000 내지 50,000이다. 그러한 범위내의 분자량은 용매 코팅 적용에서 용매 증발 속도를 보장하고 적절한 범위내에 용액 자체의 점도를 유지할 수 있어서 스핀 코팅 공정에서 균일한 필름 두께를 효과적으로 보장할 수 있다. 또한, 그러한 범위내의 분자량은 확장된 광광성 파장 범위, 예를 들어 210 내지 330 nm의 파장 영역의 이온화 조사선에 대한 감도를 개선시켜서 목적하는 패턴을 목적하는 필름 두께로 형성하기 위한 노출량을 효율적으로 감소시키고, 조사된 영역에서 분해 효율을 더 개선시키고 현상액에 대한 내현상성을 더 개선시켜서 형성된 패턴의 정밀도를 더 개선시킬 수 있다.

포지티브형 광광성 재료용 현상액으로서, 노출된 영역을 용해시키며 비노출된 영역을 용이하게 용해시키지 않을 수 있는 용매를 사용할 수 있고, 예를 들어 메틸 이소부틸 케톤이 이 목적에 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명자들은 예외의 검토한 결과, 물과 임의적인 비로 혼합성인 탄소수 6 이상의 글리콜 에테르, 질소 함유 염기성 유기 용매, 및 물을 함유하는 현상액을 삼기 요건을 충족시키는 현상액으로서 특히 유리하게 사용할 수 있다는 것을 발견하였다. 글리콜 에테르로서의 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및(또는) 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 및 질소 함유 염기성 유기 용매로서의 에탄올아민 및(또는) 모로폴린이 특히 유리하게 사용될 수 있고, 예를 들어 X-선 리소그래피에서 레지스트로서 사용되는 PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트)용 현상액으로서 일본 특허 공개 3-10089호에 개시된 조성물의 현상액이 본 발명에 또한 유리하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 언급된 성분들에 대한 하기 조성을 갖는 현상액이 사용될 수 있다:

디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 60 부피%

에탄올아민 5 부피%

모로폴린 20 부피%

이온 교환수 15 부피%.

하기에서, 본 발명의 액체 토출 헤드의 제조 방법에 따른 액체 유로(또한, 잉크 유로라 불림)의 형성을 위한 공정 흐름이 설명될 것이다.



도 1a 내지 1e는 포지티브형 레지스트로서 열 가교성 포지티브형 레지스트를 사용하는 가장 유리한 공정 흐름을 나타낸다.

도 1a는 예를 들어 실리콘의 기판(201)상에 열 발생 소자(2), 및 열 발생 소자(2)를 개별적으로 구동하기 위한 트랜지스터 및 데이터 라인 소자 처리용 소자(후자는 나타내지 않음)가 형성되어 있는 상태를 나타내는 주요부의 개략적인 단면도이다. 이들 부품은 배선(나타내지 않음)을 통해 전기적으로 접속되어 있다.

그 후, 기판(201)상에 열 가교성 포지티브형 레지스트 층이 코팅되고 베이킹 처리된다. 코팅은 통상의 용매 코팅 방법, 예를 들어 스핀 코팅 또는 막대 코팅에 의해 달성될 수 있다. 베이킹은 바람직하게는 열 가교 반응이 수행되는 120 내지 220°C의 온도에서 3분 내지 2시간 동안, 더욱 바람직하게는 160 내지 200°C에서 30분 내지 1시간 동안 수행된다. 그 후, 도 2에 나타낸 바와 같이 단파장의 자외선(이하, 원자외선으로 나타냄)을 조사하기 위한 장치가 사용되어 상기 포지티브형 레지스트 층을 마스크(나타내지 않음)를 통해 200 내지 300 nm의 영역내의 광으로 조사한다. 열 가교성 포지티브형 레지스트가 도 3에 나타낸 바와 같이 200 내지 280 nm의 흡수 파장 영역을 갖기 때문에, 분해 반응이 그러한 영역내의 파장(에너지 분포)에 의해 촉진된다.

본 발명에 사용되는 감광성 재료(이온화 조사선 민감성 레지스트)의 감광성 파장 영역은 그러한 영역의 상한과 하한 사이의 파장의 이온화 조사선의 조사하에 주해 절단성 유형의 중합체와 그러한 조사선을 흡수하여 여기된 상태로 이 동합체로서 주해의 절단이 일어나는 파장 영역을 의미한다. 그 결과, 고분자망의 중합체가 저분자망으로 환원되고, 그에 의해 나중에 절편될 현상 단계에서 현상액중 더 큰 용해도를 나타낸다.

그 후, 포지티브형 레지스트 층의 현상이 수행된다. 현상은 바람직하게는 그러한 포지티브형 레지스트용 현상액인 메틸 이소부틸 케톤으로 수행되나, 포지티브형 레지스트의 노출부를 용해하면서도 그의 비노출부를 용해하지 않는 임의의 용매를 사용할 수 있다. 이 현상 공정은 도 1b에 나타낸 바와 같이 가교된 포지티브형 레지스트에 의해 형성된 금형 패턴(3)을 제공한다.

그 후, 네가티브형 감광성 재료는 금형 패턴(3)을 피복하도록 액체 유로 구조화된 부체용 물질로 코팅됨으로써 네가티브형 감광성 재료층(4)이 얻어진다. 코팅은 예를 들어 통상의 스핀 코팅과 같은 용매 코팅 방법에 의해 달성될 수 있다. 이 작업에서, 포지티브형 레지스트에 의해 형성된 금형 패턴(3)이 열 가교되기 때문에, 금형 패턴은 코팅 용매중에 용해되지 않고 상호 용해층을 형성하지도 않는다. 또한, 소정부의 네가티브형 감광성 재료층(4)이 경화한 후, 필요한 경우 얇은 발수성 층(5)이 형성된다. 그러한 발수성 층(5)은 건조 필름 방법, 스핀 코팅 방법 또는 막대 코팅 방법에 의해 형성될 수 있다. 발수성 층이 또한 네가티브형 감광성을 갖는 물질에 의해 형성되는 것이 바람직하다.

액체 유로 구조물용 재료는 일본 특허 3143307호에 기재된 바와 같이 정상 온도에서 고상인 에폭시 수지 및 광 조사하에 양이온을 발생시키는 오븐 염으로 주로 구성되고 네가티브형 특성을 갖는 물질이다. 액체 유로 구조물 재료에 광을 조사할 때, 잉크 토출구(209)를 구성하는 부분을 광에 노출시키지 않는 포토마스크를 사용한다.

그 후, 네가티브형 감광성 재료층(4)이 잉크 토출구(209) 등의 형성을 위해 패턴 노출된다. 그러한 패턴 노출의 경우, 임의의 통상의 노출 장치가 사용될 수 있으나, 액체 유로 구조물 재료를 구성하는 네가티브형 감광성 재료의 흡수 파장 영역과 일치하며 금형 패턴을 구성하는 포지티브형 레지스트 재료의 흡수 파장 영역과 중첩되지 않는 파장 영역에서 조사할 수 있는 노출 장치가 바람직하다. 노출후 현상은 바람직하게는 크실렌과 같은 방향족 용매로 수행된다. 또한, 발수성이 네가티브형 감광성 재료층(4)에 요양되는 경우, 그러한 층은 일본 특허 공개 2000-326515호에 개시된 바와 같이 네가티브형 감광성 발수 층을 형성한 후, 일반적으로 노출 및 현상에 의해 형성될 수 있다. 그러한 작업에서, 감광성 발수 층은 층을 형성하는 데 사용될 수 있다.

도 1c에 나타낸 구조물은 액체 유로 구조물용 상기 네가티브형 재료 및 발수성 층 형성용 재료상에 패턴 노출시킨 후 현상액으로 현상함으로써 얻어질 수 있다. 그 후, 도 1d에 나타낸 바와 같이 토출구(6)의 측면의 표면을 토출구(6)를 갖는 표면을 피복하도록 제공된 수지(7)로 보호한 후, 이방성 에칭을 실시한 기판의 이면으로부터 TMAH와 같은 알칼리 용액으로 수행하여 잉크 공급 개구(9)를 형성한다. 기판(201)의 이면상에, 예를 들어 질화규소의 박막(8)이 이방성 에칭시 에칭 영역을 제한하기 위한 마스크로서 제공된다. 그러한 박막(8)은 열 발생 소자(2) 등이 기판(201)상에 형성되기 전에 형성될 수 있다.

그러한 수지(7)의 경우, 에칭으로부터 재료를 보호할 수 있고 에칭후 용이하게 제거될 수 있는 고리화된 이소프렌과 같은 수지를 사용할 수 있다.

그 후, 피복 수지(7)를 용해에 의해 제거한 후, 금형 패턴(3)이 도 1e에 나타낸 바와 같이 네가티브형 감광성 재료층으로의 패턴 노출에 의해 경화된 부분으로 구성되는 액체 유로 구조물 부재(4)는 가로절리 300 nm 이하의 파장의 이온화 조사선에 의해 조사된다. 그러한 조사는 금형 패턴(3)을 구성하는 가교된 포지티브형 레지스트를 저분자망으로 분해하여 그의 용이한 제거를 가능하게 하기 위한 것이다.

마지막으로, 금형 패턴(3)은 용매에 의해 제거된다. 이 방식으로, 도출 챔 버를 포함하는 액체 유로(10)가 형성된다.

상기 언급된 단계는 본 발명의 액체 도출 헤드를 제조하는데 적용될 수 있다.

본 발명의 제조 방법이 반도체 제조 기술에 활용되는 스핀 코팅 방법과 같은 용매 코팅 방법에 의해 수행될 수 있기 때문에, 액체 유로는 매우 정밀하고 안정한 높이로 형성될 수 있다. 또한, 기판의 평면에 평행한 2차원 형상이 반도체 용 포토리소그래피 기술의 활용 때문에 서브마이크론 정밀도로 실현될 수 있다.

#### <실시 양태>

하기에서, 본 발명은 필요한 경우 첨부된 도면을 참조하여 상세히 명확해질 것이다.

#### (실시 양태 1)

도 5 내지 12는 본 발명의 방법에 관한 액체 도출 기록 헤드의 구조의 실시 양태 및 그의 제조 과정의 일례를 나타낸다.

본 실시 양태는 2개의 오리피스(도출구)를 갖는 액체 도출 기록 헤드를 나타내나, 유사한 단계가 다수의 오리피스를 갖는 고밀도 멀티-레이어 액체 도출 기록 헤드에 자연적으로 적용가능하다.

본 실시 양태에서, 도 5에 나타낸 바와 같이 유리, 세라믹, 플라스틱 또는 금속의 기판(201)이 사용된다. 도 5는 감광성 재료층의 형성전에 기판의 개략적인 사시도이다.

그러한 기판(201)의 경우, 형상 또는 재료의 어떠한 특정 제한없이 액체 유로의 벽 부재의 일부로서 또는 후에 설정될 감광성 재료층으로 구성되는 액체 유로 구조물 부재용 지지 부재로서 기능할 수 있는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 상기 기재된 기판(201)상에, 전기 열변환 소자 또는 압전 소자와 같은 액체 도출 에너지 발생 소자(202)가 목적하는 유닛 수(도 5에서 2개의 유닛을 나타냄)로 제공된다. 그러한 액체 도출 에너지 발생 소자(202)는 잉크 액체에 소액적을 도출시키기 위한 도출 에너지를 제공하여 기록을 달성한다. 예를 들어, 액체 도출 에너지 발생 소자(202)로서 전기 열변환 소자를 사용하는 경우, 그러한 소자는 근방에서 기록 액체를 가열하여 도출 에너지를 발생한다. 또한, 압전 소자를 사용하는 경우, 도출 에너지를 그러한 부재의 기계적 진동에 의해 발생된다.

이러한 소자(202)에는 이들 소자를 작동시키기 위한 제어 신호 입력용 전극(나타내지 않음)이 접속되어 있다. 또한, 그러한 도출 에너지 발생 소자(202)의 내구성 향상을 목적으로, 일반적으로 보호층과 같은 각종 기능층이 제공되고, 이 기능층의 존재는 본 발명에서 또한 자연적으로 허용가능하다.

가장 통상적으로는 기판(201)에 실리콘이 사용된다. 도출 에너지 발생 소자를 제어하는 드라이버 및 논리 회로는 통상적인 반도체 제조 공정으로 제조되기 때문에, 이 기판에 실리콘을 사용하는 것이 유리하다. 또한, 이 실리콘 기판에 잉크 공급을 위해 판통 홀을 형성하기 위해, YAG 레이저 또는 샌드 블라스팅을 활용하는 기술을 적용할 수 있다. 그러나, 하층 재료로서 열 가교성 레지스트를 적용하는 경우에는, 그러한 레지스트는 수지의 유리 전이 온도를 훨씬 초과하는 매우 높은 프리캐이킹 온도를 요구함으로써 수지 필름이 판통 홀로 늘어지는 경향이 있다. 따라서, 레지스트 코팅시에는 기판에 판통 홀이 형성되지 않은 것이 바람직하다. 그러한 경우, 알칼리 용액에 의한 실리콘의 이방성 에칭 기술을 적용할 수 있다. 이 방법에서, 기판 이면에 예를 들어 질화규소로 내알칼리성 마스크 패턴을 형성할 수 있고, 기판의 상부 표면에는 유사한 재료로 에칭 스톱퍼로 기능하는 멜트레이닝이 형성될 수 있다.

그 후, 도 6에 나타낸 바와 같이, 액체 도출 에너지 발생 소자(202)를 갖는 기판(201)상에 가교성 포지티브형 레지스트 층(203)을 형성한다. 이 레지스트 재료는 중량 평균 분자량(Mw)이 35,000이고 평균 분자량(Mn)이 12,000이고 분산도(Mw/Mn)가 2.92인 75:5:20 (비중량비)의 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산/메타크릴산 무수물 공중합체이다. 도 6은 금형 부재를 형성하기 위한 열 가교성 포지티브형 레지스트 재료의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 포지티브형 레지스트 재료는 단지 270 nm 이하의 파장에서만 흡수 스펙트럼을 가져서 280 nm 이상의 파장의 조사가 그러한 에너지 영역에서 재료 자체의 분자 여기를 초래하지 않으므로 분해 반응 등이 촉진되지 않는다. 달리 언급하면, 그러한 포지티브형 레지스트 재료는 단지 270 nm 이하의 이온화 조사선에 의해서만 분해 반응을 초래할 수 있고 후속 현상 공정에서 패턴을 형성할 수 있다. 레지스트 용액은 상기 언급된 공중합체의 수지상 입자를 시클로헥산중에서 약 30 중량%의 고체 농도로 용해시킴으로써 얻었다. 코팅 용액의 점도는 630 cps이었다. 레지스트 용액을 스핀 코팅 방법에 의해 기판(201)상에 코팅한 후, 120°C에서 3분 동안 프리캐이킹 처리하고 오븐에서 200°C에서 60 분간 더 경화하여 열 가교시켰다. 형성된 필름의 두께는 14  $\mu\text{m}$ 이었다.

그 후, 도 7에 나타낸 바와 같이, 열 가교 포지티브형 레지스트 층(203)을 패터닝하였다(노출 및 현상). 노출을 도 2에 나타낸 노출 장치를 사용하고 도 14에 나타낸 제1 광장 영역인 210 내지 330 nm의 영역에서 수행하였다. 노출량은

60 J/cm<sup>2</sup> 이었고, 현상을 메틸 이소부틸 케톤으로 수행하였다. 280 nm 이상의 광은 조사선에 포함되나 상기 설명한 바와 같이 포지티브형 레지스트 층의 분해 반응에 기여하지 않는다. 최적으로, 도 2에 나타낸 바와 같이 260 nm 이상의 광을 차폐할 수 있는 커팅 필터를 사용할 수 있다. 이온화 조사선을 사용한 노출을 열 가교성 포지티브형 레지스트상에 남기려 하는 패턴을 갖는 포토마스크로 수행하였다. 회절 광의 영향없이 투명 광학계를 갖는 노출 장치를 사용하는 경우, 마스크 설계에서 라인의 가늘어짐을 고려하는 것이 자연적으로 불필요하다.

그 후, 도 8에 나타낸 바와 같이, 액체 유로 구조물 재료(207)의 층이 패터닝되고 열 가교된 포지티브형 레지스트 층(203)을 회복하도록 형성된다. 이 층을 형성하기 위한 코팅 용액은 다이셀 케미칼 인더스트리즈(Daicel Chemical Industries Ltd.)에서 상업적으로 공급되는 EHPE-3150 50 부, 아사이 덴카 캄파니(Asahi Denka Co.)에서 상업적으로 공급되는 양이온성 광중합 개시제 1 부, 및 니혼 유니카 캄파니(Nihon Unicar Co.)에서 상업적으로 공급되는 실란 커플링제 A-187 2.5 부를 코팅 용매로서 사용되는 크실렌 50 부중에 용해시킴으로써 제조하였다.

코팅을 스핀 코팅에 의해 수행하고, 프리베이킹을 고온 플레이트에서 90°C에서 3분 동안 수행하였다. 그 후, 도 9에 나타낸 바와 같이, 잉크 토출구(209)의 패턴 노출 및 현상을 액체 유로 구조물 재료(207)상에 수행하였다. 그러한 패턴 노출을 자외선의 조사를 수행할 수 있는 임의의 통상의 노출 장치로 수행할 수 있다. 조사광은 가교성 포지티브형 레지스트에 의해 이미 형성된 금형 패턴의 민감성 파장 영역과 중첩되지 않고 네가티브형 필름 수지의 민감성 파장 영역내에 있으나 상한이 제한되지 않는 290 nm 이상의 파장 영역을 갖도록 요구된다. 노출시, 잉크 토출구 형성부 본분을 광에 노출시키지 않는 마스크를 사용하였다. 노출을 캐논 마스크 일라이너 MPA-600 Super를 노출당 500 mJ/cm<sup>2</sup> 로 수행하였다. 도 4에 나타낸 바와 같이, 이 노출 기계는 상기 네가티브형 필름 수지가 감도를 갖는 290 내지 400 nm의 영역의 자외선광을 방출한다. 상기 노출 기계를 사용하는 경우, 도 9에 나타낸 바와 같이 290 내지 400 nm의 영역의 자외선광을 조사하고, 포지티브형 레지스트 층의 패턴이 네가티브형 필름 수지를 통해 도 8에 나타낸 단계에서 형성되었다. 본 발명에 사용되는 열 가교성 포지티브형 레지스트 재료가 단지 270 nm 이하의 원자외선에만 민감성이기 때문에, 재료의 분해 반응은 이 단계에서 촉진되지 않는다.

그 후, 현상을 도 10에 나타낸 바와 같이 크실렌중 60초 동안 침지하여 수행하였다. 그 후, 베이킹 처리를 100°C에서 1시간 동안 수행하여 액체 유로 구조물 재료의 접착성을 증진시켰다.

그 후, 예시되지 않았지만, 고리화된 이소프렌을 액체 유로 구조물 재료층상에 코팅하여 알칼리 용액으로부터 그러한 층을 보호하기, 이 목적을 위해, 도쿄 오카 인더스트리즈(Tokyo Oka Industries Co.)에서 상업적으로 공급되는 재료를 사용하였다. 그 후, 실리온 기판을 83°C에서 14.5 시간 동안 테트라메틸 암모늄 히드라이드(TMAH)의 22 중량% 용액중에 침지하여 잉크 공급용 판동 롤(나타내지 않음)을 형성하였다. 잉크 공급 구멍을 형성하기 위한 마스크 및 멤브레인으로서 사용되는 질화구소를 실리온 기판상에 미리 패터닝하였다. 그러한 이방성 에칭후, 실리온 기판을 및 현을 상향으로 건식 에칭 장치상에 탑재하고 멤브레인을 산소 5%와 혼합된 CF<sub>4</sub> 에칭제를 사용하여 제거하였다. 그 후, 실리온 기판을 크실렌중에 침지시켜 OBC를 제거하였다.

그 후, 도 11에 나타낸 바와 같이, 210 내지 330 nm 영역의 이온화 조사선(208)의 플러쉬 조사를 액체 유로 구조물 재료(207) 쪽으로 저압 수의 챔프로 수행하여 열 가교성 포지티브형 레지스트로 이루어지는 금형 패턴을 분해하였다. 조사량은 81 J/cm<sup>2</sup> 이었다.

그 후, 기판(201)을 메틸 락테이트중에 침지하여 도 12에서 수직 단면으로 나타낸 바와 같이 금형 패턴을 일괄 제거하였다. 이 작업을 200 MHz의 메가소닉 탱크로 수행하여 용해 시간을 단축시켰다. 이 방식으로, 토출 챔버를 포함하는 액체 유로(211)가 얻어지고, 잉크 공급 구멍(210)으로부터 각 액체 유로(211)을 통해 각 토출 챔버로 잉크를 유도하여, 가열기의 기능에 의해 토출구(209)로부터 토출시키는 구조의 잉크 토출 엘리먼트를 제조하였다.

## (실시 양태 2)

제1 실시 양태와 유사한 방식으로, 가교성 포지티브형 레지스트 층(203)을 도 6에 나타낸 바와 같이 액체 토출 에너지 발생 소자(202)를 갖는 기판(201)상에 형성하였다. 이 재료는 중량 평균 분자량(Mw)이 34,000이고 평균 분자량(Mn)이 11,000이고 분산도(Mw/Mn)가 3.09인 80:5:15 비의 메틸 메타크릴레이트/메타크릴릴/글리콜 메타크릴레이트 공중합체이었다. 도 15는 금형 부재를 형성하기 위한 열 가교성 포지티브형 레지스트 재료의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 도 15에 나타낸 바와 같이, 포지티브형 레지스트 재료는 단지 260 nm 이하의 파장에서만 흡수 스펙트럼을 가져서 270 nm 이상의 파장의 조사가 그러한 에너지 영역에서 재료 자체의 분자 여기를 초래하지 않음으로써 분해 반응 등이 촉진되지 않는다. 달리 언급하면, 그러한 포지티브형 레지스트 재료는 단지 260 nm 이하의 이온화 조사선에 의해서만 분해 반응을 초래할 수 있고 후속 현상 공정에서 패턴을 형성할 수 있다. 레지스트 용액은 상기 언급된 공중합체의 수지상 입자를 시클로헥산중에서 약 30 중량%의 고체 농도로 용해시킴으로써 얻었다. 코팅 용액의 점도는 630 cps이었다. 레지스트 용액을 스핀 코팅 방법에 의해 기판(201)상에 코팅한 후, 120°C에서 3분 동안 프리베이킹 처리하고 오븐에서 200°C에서 60 분간 더 경화하여 열 가교시켰다. 형성된 필름의 두께는 14  $\mu$ m이었다.

그 후, 제1 실시 양태에서와 유사한 방식으로 토출 챔버를 포함하는 액체 유로(211)를 제조함으로써, 잉크 공급 구멍(210)으로부터 각 액체 유로(211)을 통해 각 토출 챔버로 잉크를 유도하여, 가열기의 기능에 의해 토출구(209)로부터 토출시키는 구조의 잉크 토출 엘리먼트를 얻었다.

#### (실시 양태 3)

제1 실시 양태와 유사한 방식으로, 가교성 포지티브형 레지스트 층(203)을 도 6에 나타낸 바와 같이 액체 토출 에너지 발생 소자(202)를 갖는 기판(201)상에 형성하였다. 이 재료는 중량 평균 분자량(Mw)이 35,000이고 평균 분자량(Mn)이 13,000이고 분산도(Mw/Mn)가 2.69인 85:15 비의 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산/메틸 3-옥시이미노-2-부탄올 메타크릴레이트 공중합체이었다. 도 16은 금형 부재를 형성하기 위한 열 가교성 포지티브형 레지스트 재료의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 도 16에 나타낸 바와 같이, 포지티브형 레지스트 재료는 단지 260 nm 이하의 파장에 서만 흡수 스펙트럼을 가져서 270 nm 이상의 파장의 조사가 그러한 에너지 영역에서 재료 자체의 분자 여기를 초래하지 않음으로써 분해 반응 등이 촉진되지 않는다. 달리 언급하면, 그러한 포지티브형 레지스트 재료는 단지 260 nm 이하의 이온화 조사선에 의해서만 분해 반응을 초래할 수 있고 후속 현상 공정에서 패턴을 형성할 수 있다. 레지스트 용액은 상기 언급된 공중합체의 수지상 입자를 시클로헥산은중에서 약 30 중량%의 고체 농도로 용해시킴으로써 얻었다. 코팅 용액의 점도는 630 cps이었다. 레지스트 용액을 스핀 코팅 방법에 의해 기판(201)상에 코팅한 후, 120°C에서 3분 동안 프리베이징 처리하고 오븐에서 200°C에서 60분간 더 경화하여 열 가교시켰다. 형성된 필름의 두께는 1.4 μm이었다.

그 후, 제1 실시 양태에서와 유사한 방식으로 토출 챔버를 포함하는 액체 유로(211)를 제조함으로써, 잉크 공급 구멍(210)으로부터 각 액체 유로(211)을 통해 각 토출 챔버로 잉크를 유도하여, 가열기의 기능에 의해 토출구(209)로부터 토출시키는 구조의 잉크 토출 엘리먼트를 얻었다.

#### (실시 양태 4)

제1 실시 양태와 유사한 방식으로, 가교성 포지티브형 레지스트 층(203)을 액체 토출 에너지 발생 소자(202)를 갖는 기판(201)상에 형성하였다. 이 재료는 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000이고 평균 분자량(Mn)이 16,000이고 분산도(Mw/Mn)가 1.88인 75:25 비의 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산/메타크릴로니트릴 공중합체이었다. 도 17은 금형 부재를 형성하기 위한 열 가교성 포지티브형 레지스트 재료의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 도 17에 나타낸 바와 같이, 포지티브형 레지스트 재료는 단지 260 nm 이하의 파장에서만 흡수 스펙트럼을 가져서 270 nm 이상의 파장의 조사가 그러한 에너지 영역에서 재료 자체의 분자 여기를 초래하지 않음으로써 분해 반응 등이 촉진되지 않는다. 달리 언급하면, 그러한 포지티브형 레지스트 재료는 단지 260 nm 이하의 이온화 조사선에 의해서만 분해 반응을 초래할 수 있고 후속 현상 공정에서 패턴을 형성할 수 있다. 레지스트 용액은 상기 언급된 공중합체의 수지상 입자를 시클로헥산은중에서 약 30 중량%의 고체 농도로 용해시킴으로써 얻었다. 코팅 용액의 점도는 630 cps이었다. 레지스트 용액을 스핀 코팅 방법에 의해 기판(201)상에 코팅한 후, 120°C에서 3분 동안 프리베이징 처리하고 오븐에서 200°C에서 60분간 더 경화하여 열 가교시켰다. 형성된 필름의 두께는 14 μm이었다.

그 후, 제1 실시 양태에서와 유사한 방식으로 토출 챔버를 포함하는 액체 유로(211)를 제조함으로써, 잉크 공급 구멍(210)으로부터 각 액체 유로(211)을 통해 각 토출 챔버로 잉크를 유도하여, 가열기의 기능에 의해 토출구(209)로부터 토출시키는 구조의 잉크 토출 엘리먼트를 얻었다.

#### (실시 양태 5)

제1 실시 양태와 유사한 방식으로, 가교성 포지티브형 레지스트 층(203)을 액체 토출 에너지 발생 소자(202)를 갖는 기판(201)상에 형성하였다. 이 재료는 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000이고 평균 분자량(Mn)이 14,000이고 분산도(Mw/Mn)가 2.14인 80:15 비의 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산/푸마르산 무수물 공중합체이었다. 도 18은 금형 부재를 형성하기 위한 열 가교성 포지티브형 레지스트 재료의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 도 18에 나타낸 바와 같이, 포지티브형 레지스트 재료는 단지 260 nm 이하의 파장에서만 흡수 스펙트럼을 가져서 270 nm 이상의 파장의 조사가 그러한 에너지 영역에서 재료 자체의 분자 여기를 초래하지 않음으로써 분해 반응 등이 촉진되지 않는다. 달리 언급하면, 그러한 포지티브형 레지스트 재료는 단지 260 nm 이하의 이온화 조사선에 의해서만 분해 반응을 초래할 수 있고 후속 현상 공정에서 패턴을 형성할 수 있다. 레지스트 용액은 상기 언급된 공중합체의 수지상 입자를 시클로헥산은중에서 약 30 중량%의 고체 농도로 용해시킴으로써 얻었다. 코팅 용액의 점도는 630 cps이었다. 레지스트 용액을 스핀 코팅 방법에 의해 기판(201)상에 코팅한 후, 120°C에서 3분 동안 프리베이징 처리하고 오븐에서 200°C에서 60분간 더 경화하여 열 가교시켰다. 형성된 필름의 두께는 14 μm이었다.

그 후, 제1 실시 양태에서와 유사한 방식으로 토출 챔버를 포함하는 액체 유로(211)를 제조함으로써, 잉크 공급 구멍(210)으로부터 각 액체 유로(211)을 통해 각 토출 챔버로 잉크를 유도하여, 가열기의 기능에 의해 토출구(209)로부터 토출시키는 구조의 잉크 토출 엘리먼트를 얻었다.

그에 따라 제조된 토출 부재를 도 13에 나타낸 구조의 잉크젯 헤드 유닛으로 조립하고 토출 및 기록의 평가를 수행하였고, 이는 만족스러운 화상 기록이 가능하였다. 도 13에 나타낸 그러한 잉크젯 헤드 유닛에서, 기록 장치의 본체와 기록 신호를 교환하기 위한 TAB 필름(214)을 잉크 탱크(213)를 탈착가능하게 지지하는 지지 부재의 외면상에 제공하고, 잉크 토출 엘리먼트(212)를 전기 접속 리드(215)에 의해 TAB 필름(214)상의 전기 배선과 접속하였다.

#### (실시 양태 6)

먼저, 기관(201)을 제조하였다. 가장 통상적으로, 실리콘을 기관(201)에 사용하였다. 토출 에너지 발생 소자를 제어하기 위한 드라이버 및 논리 회로를 통상의 반도체 제조 공정에 의해 제조하기 때문에, 실리콘을 기관에 사용하는 것이 유리하였다. 본 실시 양태에서, 잉크 토출 압력 발생 소자(202)로서의 전기 열변환 소자(HfB<sub>2</sub>로 이루어진 가열기), 및 잉크 유로 및 노즐을 형성하기 위한 부분에 SiN + Ta의 침착 필름(나타내지 않음)을 갖는 실리콘 기관을 제조하였다.

그 후, 잉크 토출 압력 발생 소자(202)를 갖는 기관상에, 포지티브형 레지스트 층을 형성하고, 패터닝하여 유로 패턴(203)을 형성하였다. 포지티브형 레지스트로서, 하기 광분해성 포지티브형 레지스트를 사용하였다:

\* 메타크릴산 무수물의 라디칼 중합체;

중량 평균 분자량 (Mw: 폴리스티렌으로 전환) = 25,000

분산도 (Mw/Mn) = 2.3.

본발 상태의 이 수치를 시를로핵산은중 약 30 중량%의 고체 농도로 용해시키고, 레지스트 용액으로서 사용하였다. 레지스트 용액의 점도는 630 cps이었다. 이 레지스트 용액을 스핀 코팅 방법에 의해 코팅한 후, 120℃에서 3분 동안 프리베이징 처리하고 오븐에서 질소 분위기하에 250℃에서 60 분간 열처리하였다. 열처리후 레지스트 층의 두께는 12 μm이었다. 후속적으로, 노출량 4,000 mJ/cm<sup>2</sup> 도 파장 200 내지 280 nm의 원자외선 광에 노출시키고 하기 조성의 현상액으로 현상하여 유로 패턴(203)을 얻었다:

디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 60 부피%

에탄올아민 5 부피%

모르폴린 20 부피%

이온 교환수 10 부피%.

노출 및 현상을 하기 조건하에 수행하였다.

그 후, 하기 조성의 감광성 수지 조성물을 가공된 기관상에 스핀 코팅하고(기관상에 20 μm의 필름 두께), 100℃(고온 플레이트)에서 2분 동안 베이킹처리하여 액체 유로 구조를 재료(207)를 형성하였다:

EHPE(Daicel Chemical Industries Ltd.) 100 중량부

1.4HFAB(Central Glass Co.) 20 중량부

SP-170(Asahi Denka Industries Co.) 2 중량부

A-187(Nihon Unicar Inc.) 5 중량부

메틸 이소부틸 케톤 100 중량부

디글라임 100 중량부.

후속적으로, 하기 조성의 감광성 수지 조성물을 1 μm의 필름 두께를 얻도록 가공된 기관상에 스핀 코팅하고 80℃(고온 플레이트)에서 3분 동안 베이킹처리하여 잉크 반발 층을 형성하였다:

EHPE(Daicel Chemical Industries Ltd.) 35 중량부

2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)헥사플루오로프로판 25 중량부

1,4-비스(2-히드록시헥사플루오로이소프로필)벤젠 25 중량부

3-(2-퍼플루오로헥실)에톡시-1,2-에폭시프로판 16 중량부

A-187(Nihon Unicar Inc.) 4 중량부

SP-170(Asahi Denka Industries Co.) 2 중량부

디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 100 중량부.

그 후, 액체 유로 구조물 재료(207) 및 잉크 반발 층을 MPA-600(Canon Inc. 제조)에 의해 노출량  $400 \text{ mJ/cm}^2$  로 파장 290 내지 400 nm의 광으로 패턴 노출시켜 패턴닝한 후, 고온 플레이트에서 120℃에서 120초 동안 후-노출 베이킹 처리 및 메틸 이소부틸 케톤으로 현상하여 잉크 토출구(209)를 형성하였다. 본 실시 양태에서, 직경  $10 \mu\text{m}$ 의 토출구 패턴을 형성하였다.

그 후, 가공된 기판의 이면상에 폭 1 mm 및 길이 10 mm의 개구를 갖는 에칭 마스크(7)를 폴리에테르아미드 조성물(HIMAL, Hitachi Chemical Co. 제조)로 제조하였다. 그 후, 기판을 80℃에서 유지된 22 중량% TMAH 수용액중에 침지시켜 이방성 에칭을 수행하여 잉크 공급 개구(210)를 형성하였다. 이 작업에서, 에칭 용액으로부터 잉크 반발 층(5)을 보호하기 위해, 잉크 반발 층상에 보호 필름(Tokyo Oka Industries Co.에 의해 제조된 OBC; 나타내지 않음)을 코팅한 후 이방성 에칭을 수행하였다.

그 후, 보호 필름으로서 사용된 OBC를 크실렌으로 용해시켜 제거한 후, 플러쉬 노출을 200 내지 280 nm의 파장 및 노출량  $80,000 \text{ mJ/cm}^2$  의 광으로 노출 구성 부재 및 잉크 반발 층을 통해 수행하여 유로 패턴(203)을 가공화시켰다. 연속적으로, 기판을 초음파 진동의 적용하에 메틸 락테이트층에 침지시켜 유로 패턴을 제거하여 잉크젯 헤드를 제조하였다. 에칭 마스크로서 사용된 폴리에테르아미드 수지 조성물을 산소 플라즈마를 사용한 건식 에칭에 의해 제거하였다.

그에 따라 제조된 잉크젯 헤드를 프린터상에 탑재하고 토출 및 기록의 평가를 수행하였고, 이는 만족스러운 화상 기록이 가능하였다.

(실시 양태 7)

하기 광분해성 포지티브형 레지스트를 사용한 것을 제외하고는 실시 양태 6과 동일한 방식으로 잉크젯 헤드를 제조하고 토출 및 기록의 평가를 수행하였고, 이는 만족스러운 화상 기록이 가능하였다.

\* 메타크릴산 무수물/메틸 메타크릴레이트 라디칼 공중합체(단량체 조성 몰비 10/90);

중량 평균 분자량 (Mw: 폴리스티렌으로 전환) = 28,000

분산도 (Mw/Mn) = 3.3.

(실시 양태 8)

하기 광분해성 포지티브형 레지스트를 사용한 것을 제외하고는 실시 양태 6과 동일한 방식으로 잉크젯 헤드를 제조하고 토출 및 기록의 평가를 수행하였고, 이는 만족스러운 화상 기록이 가능하였다.

\* 메타크릴산 무수물/메틸 메타크릴레이트/메타크릴산 라디칼 공중합체(단량체 조성 몰비 10/85/5);

중량 평균 분자량 (Mw: 폴리스티렌으로 전환) = 31,000

분산도 (Mw/Mn) = 3.5.

#### 발명의 효과

상기 설명한 바와 같이, 본 발명은 하기 효과를 제공한다:

1) 액체 토출 헤드를 제조하기 위한 주요 단계를 포토레지스트, 감광성 건조 필름 등을 활용한 포토리소그래피 기술에 의해 수행하기 때문에, 매우 용이한 방식으로 목적하는 패턴을 갖는 액체 토출 헤드의 액체 유로 구조화된 부재의 상세한 부분을 제조하는 것이 가능할 뿐만 아니라 동시에 동일한 구조의 복수개의 액체 토출 헤드를 제조하는 것이 가능하다.

2) 액체 유로 구조물 제조층의 두께를 부분적으로 변경시켜 높은 기계적 강도의 액체 토출 헤드를 제공하는 것이 가능하다.

3) 고 토출 속도 및 매우 높은 정밀도의 액적 렌딩을 갖는 액체 토출 헤드를 제조할 수 있어서 고 화질의 기록이 실현될 수 있다.

4) 고밀도 멀티-어레이 노즐을 갖는 액체 토출 헤드가 간단한 방법에 의해 얻어질 수 있다.

5) 열 가교성 포지티브형 레지스트를 사용하여 매우 넓은 공정 마진의 공정 조건을 설정할 수 있어서 고 생산 수율로 액체 토출 헤드를 제조할 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

포지티브형 감광성 재료를 기판상에 형성하는 단계,

상기 포지티브형 감광성 재료층을 가열하여 포지티브형 감광성 재료층을 가교하는 단계,

상기 가교된 포지티브형 감광성 재료층의 소정의 영역상에 상기 가교된 포지티브형 감광성 재료층을 분해할 수 있는 과장 영역의 이온화 조사선으로 조사하는 단계, 및

상기 가교된 포지티브형 감광성 재료층의 이온화 조사선에 의해 조사된 영역을 현상에 의해 기판으로부터 제거하여 상기 기판상에 목적하는 패턴을 갖는 미세 구조화된 부재로서 상기 가교된 포지티브형 감광성 재료층의 이온화 조사선에 의해 비조사된 영역을 얻는 단계를 포함하며,

를 포함하며,

상기 포지티브형 감광성 재료는 주성분으로서의 메틸 메타크릴레이트, 열 가교성 인자로서의 메타크릴산 및 상기 이온화 조사선을 위한 감도 영역을 확장하기 위한 인자를 함유하는 삼원 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기판상의 미세 구조화된 부재의 제조 방법.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 가열 처리에 의한 가교를 탈수 축합 반응에 의해 수행하는 미세 구조화된 부재의 제조 방법.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 감도 영역을 확장하기 위한 인자가 메타크릴산 무수물인 미세 구조화된 부재의 제조 방법.

### 청구항 4.

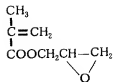
제3항에 있어서, 상기 삼원 공중합체가 메타크릴산을 상기 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 비율로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 100 내지 120℃의 온도에서 고리화 중합형의 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 미세 구조화된 부재의 제조 방법.

### 청구항 5.

제3항에 있어서, 상기 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000 범위내인 미세 구조화된 부재의 제조 방법.

### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 감도 영역을 확장하기 위한 인자가 하기 화학식 6으로 나타내어지는 글리시딜 메타크릴레이트 인 미세 구조화된 부재의 제조 방법.

**청구항 7.**

제6항에 있어서, 상기 삼원 공중합체가 메타크릴산을 상기 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 비율로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

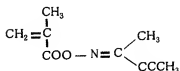
**청구항 8.**

제6항에 있어서, 상기 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000 범위내인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

**청구항 9.**

제1항에 있어서, 상기 감도 영역을 확장하기 위한 인자가 하기 화학식 7로 나타내어지는 메틸 3-옥시이미노-2-부탄 온 메타크릴레이트인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

<화학식 7>

**청구항 10.**

제9항에 있어서, 상기 삼원 공중합체가 메타크릴산을 상기 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 비율로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

**청구항 11.**

제9항에 있어서, 상기 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000 범위내인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

**청구항 12.**

제1항에 있어서, 상기 감도 영역을 확장하기 위한 인자가 하기 화학식 8로 나타내어지는 메타크릴로니트릴인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

<화학식 8>

**청구항 13.**

제12항에 있어서, 상기 삼원 공중합체가 메타크릴산을 상기 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 비율로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

**청구항 14.**

제12항에 있어서, 상기 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000 범위내인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

**청구항 15.**



제1항에 있어서, 상기 감도 영역을 확장하기 위한 인자가 하기 화학식 9로 나타내어지는 푸마르산 무수물인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

<화학식 9>



청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 삼원 공중합체가 메타크릴산을 상기 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 비율로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

청구항 17.

제15항에 있어서, 상기 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000 범위내인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

청구항 18.

제1항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 하나 이상의 카르복실산 무수물 구조를 갖는 광분해성 수지를 포함하는 것인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 카르복실산 무수물 구조를 통해 분자간 가교되는 아크릴 수지인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

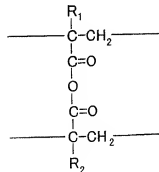
청구항 20.

제19항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 측쇄에 불포화 결합을 갖는 아크릴 수지인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

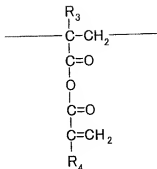
청구항 21.

제19항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 하기 화학식 2 및 3으로 나타내어지는 구조 단위를 포함하는 것인 미세 구조화된 부제의 제조 방법.

<화학식 2>



<화학식 3>

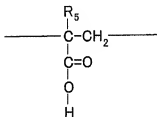


식중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 상호 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다.

#### 청구항 22.

제21항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 하기 화학식 4로 나타내어지는 구조 단위를 포함하는 것인 미세 구조화된 부재의 제조 방법.

<화학식 4>



식중, R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다.

#### 청구항 23.

제1항에 있어서, 제1 파장 영역이 제2 파장 영역보다 짧은 파장을 갖는 미세 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 24.

포지티브형 감광성 재료를 기판상에 형성하는 단계,

상기 포지티브형 감광성 재료층을 가열하여, 상기 포지티브형 감광성 재료층을 가교하는 단계,

상기 가교된 포지티브형 감광성 재료층의 소정의 영역상에 상기 가교된 포지티브형 감광성 재료층을 분해할 수 있는 제1 파장 영역의 이온화 조사선으로 조사하는 단계,

상기 가교된 포지티브형 감광성 재료층의 이온화 조사선에 의해 조사된 영역을 현상에 의해 기판으로부터 제거하여, 상기 가교된 포지티브형 감광성 재료층의 이온화 조사선에 의해 비조사된 영역에 의해 형성된 금형 패턴을 얻는 단계,

제2 파장 영역에 민감한 네가티브형 감광성 재료에 의해 형성되는 피복 수지 층을 상기 기판상의 금형 패턴의 적어도 일부를 피복하는 위치에 형성하는 단계,

상기 피복 수지 층을 제2 파장 영역의 이온화 조사선으로 조사하여 상기 피복 수지 층을 경화시키는 단계, 및

상기 경화된 피복 수지 층에 의해 피복된 금형 패턴을 용해에 의해 기판으로부터 제거하여, 상기 금형 패턴에 상응하는 중공 구조물을 얻는 단계

를 포함하며,

상기 포지티브형 감광성 재료는 주성분으로서의 메틸 메타크릴레이트, 열 가교성 인자로서의 메타크릴산 및 상기 이온화 조사선을 위한 감도 영역을 확장하기 위한 인자를 함유하는 삼원 공중합체를 포함하고,

상기 제1 과장 영역 및 상기 제2 과장 영역은 상호 중첩되지 않는 것을 특징으로 하는, 기판상의 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 25.

제24항에 있어서, 상기 가열 처리에 의한 가교를 탈수 축합 반응에 의해 수행하는 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 26.

제24항에 있어서, 상기 감도 영역을 확장하기 위한 인자가 메타크릴산 무수물인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 27.

제26항에 있어서, 상기 삼원 공중합체가 메타크릴산을 상기 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 비율로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 100 내지 120℃의 온도에서 고리화 중합체의 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

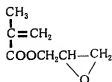
#### 청구항 28.

제26항에 있어서, 상기 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000 범위내인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 29.

제24항에 있어서, 상기 감도 영역을 확장하기 위한 인자가 하기 화학식 6으로 나타내어지는 글리시딜 메타크릴레이트인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

<화학식 6>



#### 청구항 30.

제29항에 있어서, 상기 삼원 공중합체가 메타크릴산을 상기 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 비율로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

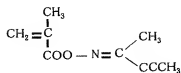
#### 청구항 31.

제29항에 있어서, 상기 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000 범위내인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 32.

제24항에 있어서, 상기 감도 영역을 확장하기 위한 인자가 하기 화학식 7로 나타내어지는 메틸 3-옥시이미노-2-탄은 메타크릴레이트인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

<화학식 7>



#### 청구항 33.

제32항에 있어서, 상기 삼원 공중합체가 메타크릴산을 상기 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 비율로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 34.

제32항에 있어서, 상기 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000 범위내인 미세 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 35.

제24항에 있어서, 상기 감도 영역을 확장하기 위한 인자가 하기 화학식 8로 나타내어지는 메타크릴로니트릴인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

<화학식 8>



#### 청구항 36.

제35항에 있어서, 상기 삼원 공중합체가 메타크릴산을 상기 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 비율로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 37.

제35항에 있어서, 상기 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000 범위내인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 38.

제24항에 있어서, 상기 감도 영역을 확장하기 위한 인자가 하기 화학식 9로 나타내어지는 푸마트산 무수물인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

<화학식 9>



#### 청구항 39.

제38항에 있어서, 상기 삼원 공중합체가 메타크릴산을 상기 공중합체에 대해 2 내지 30 중량%의 비율로 포함하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80℃의 온도에서 라디칼 중합에 의해 제조된 것인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 40.

제38항에 있어서, 상기 삼원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000 범위내인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 41.

제24항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 하나 이상의 카르복실산 무수물 구조를 갖는 광분해성 수지를 포함하는 것인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

#### 청구항 42.

제41항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 카르복실산 무수물 구조를 통해 분자간 가교되는 아크릴 수지인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

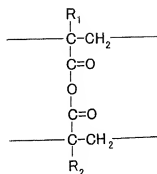
#### 청구항 43.

제42항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 측쇄에 불포화 결합을 갖는 아크릴 수지인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

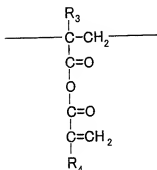
#### 청구항 44.

제42항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 하기 화학식 2 및 3으로 나타내어지는 구조 단위를 포함하는 것인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

<화학식 2>



<화학식 3>

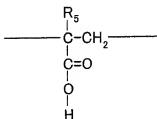


식중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 상호 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다.

청구항 45.

제44항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 하기 화학식 4로 나타내어지는 구조 단위를 포함하는 것인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

<화학식 4>



식중, R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다.

청구항 46.

제24항에 있어서, 제1 파장 영역이 제2 파장 영역보다 짧은 파장을 갖는 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

청구항 47.

제24항에 있어서, 상기 네가티브형 감광성 재료가 주성분으로서 에폭시 수지를 포함하는 것인 미세 중공 구조화된 부재의 제조 방법.

청구항 48.

액체 토출 에너지 발생 소자가 형성된 기관상에 액체 유로를 형성하려는 부분에서 급형 패턴을 제거가능한 수지로 형성하는 단계,

상기 금형 패턴을 피복하도록 상기 기판상에 피복 수지 층을 코팅하여 경화시키는 단계, 및

상기 금형 패턴을 용해에 의해 제거하여 중공 구조물을 갖는 액체 유로를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 액체 유로가 제24항 내지 제47항 중 어느 한 항에 따른 미세 중공 구조물의 제조 방법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 액체 토출 헤드의 제조 방법.

#### 청구항 49.

제48항에 있어서, 적어도

- 1) 물과 임의적인 비로 혼합성인 탄소수 6 이상의 글리콜 에테르,
- 2) 질소 함유 염기성 유기 용매, 및
- 3) 물

을 함유하는 현상액을 상기 금형 패턴을 현상하는데 사용하는 액체 토출 헤드의 제조 방법.

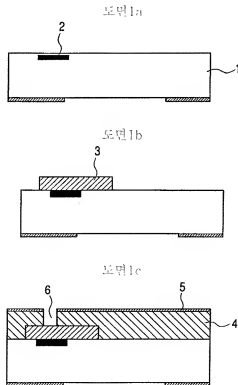
#### 청구항 50.

제49항에 있어서, 상기 글리콜 에테르가 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및(또는) 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르인 액체 토출 헤드의 제조 방법.

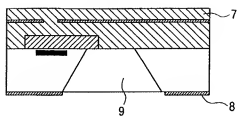
#### 청구항 51.

제50항에 있어서, 상기 질소 함유 염기성 유기 용매가 에탄올아민 및(또는) 모르폴린인 액체 토출 헤드의 제조 방법.

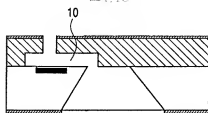
도면



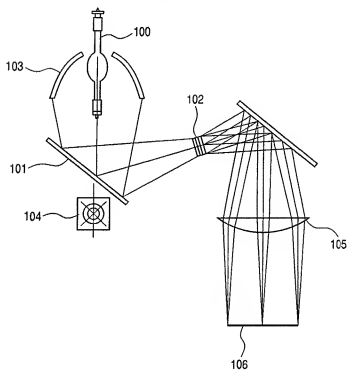
도면 1d



도면 1e

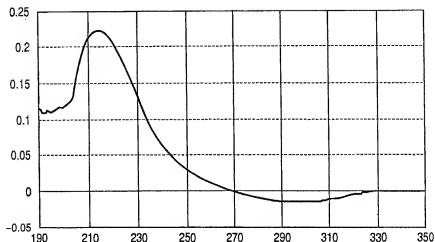


도면 2

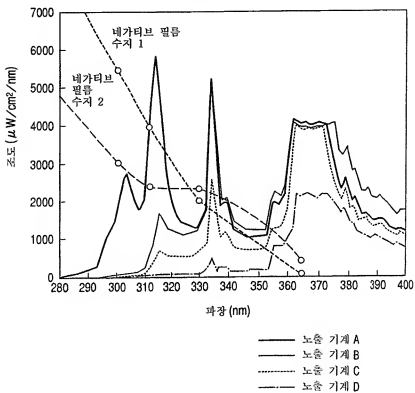


도면3

P(MMA-MAA-MAN)의 흡수 스펙트럼

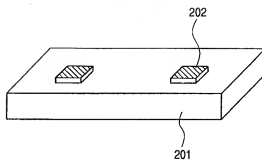


도면4

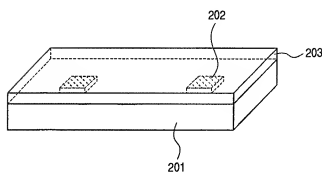




도면5

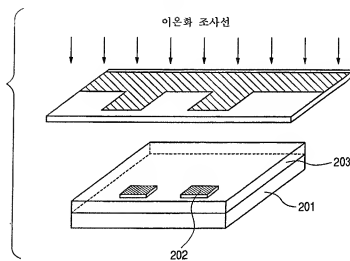


도면6

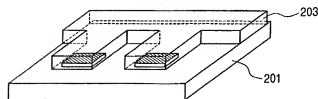


도면7

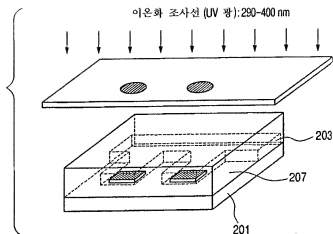
이온화 조사선



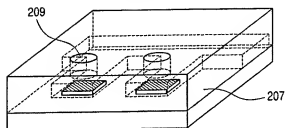
도면8



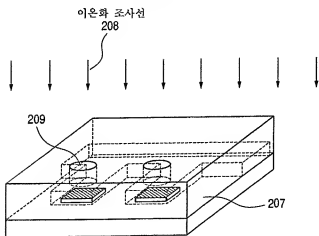
도면9



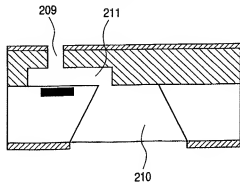
도면10



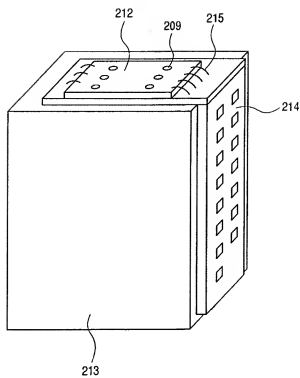
도면11



도면12

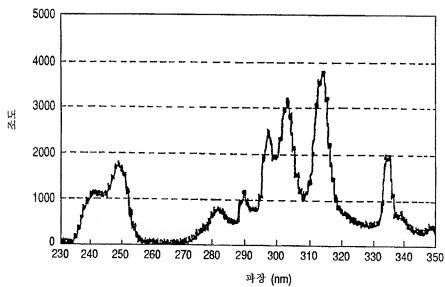


도면 13

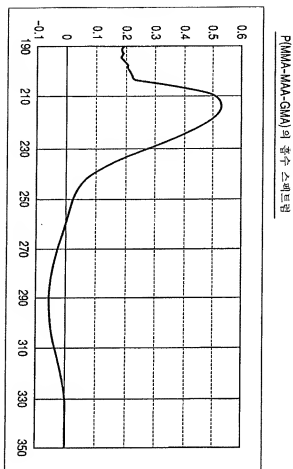


도면 14

노출 파장과 조도 사이의 상관 관계  
(원자외선 노출)

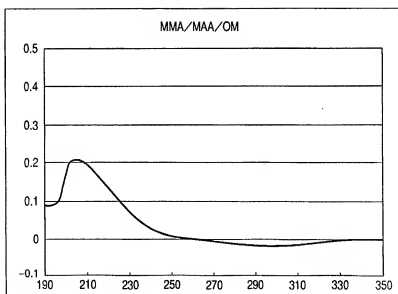


도면15

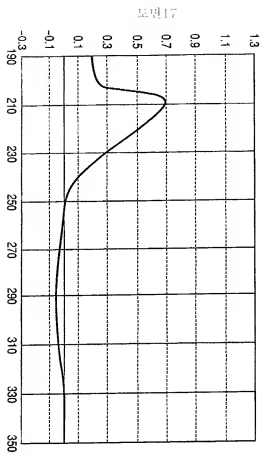


도면16

P(MMA-MAA-OM)의 흡수 스펙트럼



예시 3: 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA-MAA) 의 흡수 스펙트럼



도면 18

